

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087616

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
C07F 7/08
C07F 7/10
C07F 7/12
C07F 7/18
H05B 33/14

(21)Application number : 08-090271

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 19.03.1996

(72)Inventor : UCHIDA MANABU
IZUMISAWA YUSHO
FURUKAWA KENJI
TAMAO KOHEI
YAMAGUCHI SHIGEHIRO

(30)Priority

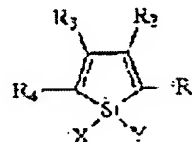
Priority number : 07203763 Priority date : 17.07.1995 Priority country : JP

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING SILACYCLOPENTADIENE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic electroluminescent element capable of providing light emission of a high brightness at a low voltage due to the excellence in electron transporting properties and useful as a full color flat panel display, etc., by using a specific silacyclopentadiene derivative as a component, etc., of a charge transporting layer.

SOLUTION: This compound is represented by the formula [X and Y are each a 1-6C (un)saturated hydrocarbon group, an alkoxy, a (substituted)aryl, etc.; R1 to R4 are each H, a halogen, a (substituted)1-6C alkyl, an alkoxy, etc.] [e.g. 1,1-dimethyl-2,5-bis(2-trifluoromethylphenyl)-3,4-diphenylcyclopentadiene] as a component, etc., of a charge transporting layer, a luminous layer or a positive hole blocking layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2918150

[Date of registration] 23.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87616

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
C 0 7 F 7/08			C 0 7 F 7/08	R
7/10			7/10	R
7/12			7/12	V
7/18			7/18	R
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-90271

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(31) 優先権主張番号 特願平7-203763

(32) 優先日 平7(1995)7月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年3月13日
 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第70春季年会
 1996年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 内田 学

神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

(72) 発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙舩町10番2号

(72) 発明者 古川 顕治

神奈川県横須賀市久里浜1丁目16番7号

(72) 発明者 玉尾 皓平

京都府京都市上京区河原町丸太町上ル出水町

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラシクロペンタジエン誘導体を用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 電子輸送性に優れ、低電圧、高発光効率な有機EL素子の提供。

【解決手段】 一般式〔化1〕で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。

【化1】



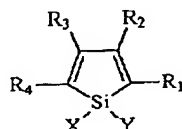
(式中、X及びYは、独立に炭素数1～6の炭化水素基等、R₁～R₄は、水素、ハロゲン、炭素数1～6のアルキル基等で、又はそれらが隣接した場合は(無)置換の環が縮合した構造。)

【効果】 課題を実用的に解決し、フルカラーのフラットパネルディスプレイへの適用可能。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔化1〕で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。

【化1】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、R₁～R₄は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)

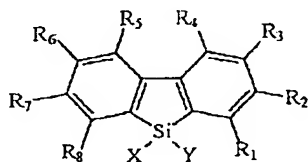
【請求項2】 請求項1記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を電荷輸送層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 請求項1記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を発光層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項4】 請求項1記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を正孔阻止層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 一般式〔化2〕で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を正孔阻止層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化2】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6ま

での飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示し、R₁～R₈は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロソ基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、ホルミルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、イソシアノ基、カルバモイル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光(EL)素子に関するもので、詳しくはシラシクロペンタジエン誘導体を用いたEL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】近年、これまでにない高輝度な平面ディスプレイの候補として有機EL素子が注目され、その研究開発が活発化している。有機EL素子は有機発光層を2つの電極で挟んだ構造であり、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層中で再結合して光を発する。用いられる有機材料には低分子材料と高分子材料があり、共に高輝度のEL素子ができていることが示されている。このような有機EL素子には2つのタイプがある。1つは、タン(C.W.Tang)らによって発表された蛍光色素を電荷輸送層中に添加したもの(ジャーナルオブジアップライドフィジックス(J.Appl.Phys.),65,3610(1989))、もう1つは、蛍光色素を単独に用いたものである(例えば、ジャパニーズジャーナルオブジアップライドフィジックス(Jpn.J.Appl.Phys.),27,L269(1988)に記載されている素子)。後者の素子では、蛍光色素が電荷の1つである正孔のみを輸送する正孔輸送層および/あるいは電子のみを輸送する電子輸送層と積層しているような場合に発光効率が向上することが示されている。有機EL素子に使用される正孔輸送材料は、トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料が知られているにも関わらず、電子輸送材料は少ない。また、既存の電子輸送材料は、既存の正孔輸送材料、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPD)に比べ電荷の輸送能力が低く、有機EL素子に使用した場合、性能が用いた電子輸送材料により制限され十分な素子の特性を引き出すことができなかった。このような電子輸送材料の具体例としてオキシシンの金属錯体(特開昭59-194393などに記載のもの)、

2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)などが知られている。前者は、比較的低電圧で有機EL素子を駆動させることができるが、まだ十分ではなく、また、自身の発光が緑色であるため青色の発光を得ることが困難である。後者を電子輸送層として用いた例として前記の有機EL素子(Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269(1988))がある。しかし、結晶化を起こしやすいなど、薄膜の安定性に乏しいことが指摘され、オキサジアゾール環を複数持つ化合物が開発された(日本化学会誌, 11, 1540(1991)、特開平6-145658、特開平6-92947、特開平5-152072、特開平5-202011、特開平6-136359などに記載のもの)。しかしながら、これらにおいても駆動電圧が高いなどの実用上十分な性質を有していなかった。他の化合物系として、キノキサリン誘導体が報告されている(特開平6-207169)。2量化させることにより分子量が増大し薄膜の安定性が向上しているが、これらにおいても駆動電圧が高く実用化には十分ではなかった。有機EL素子に用いられる電子輸送材料の特性としては、何よりもまず電子輸送能に優れている必要があり、電子輸送能に優れた材料を使用することにより有機EL素子の効率を高めることが予測される。一方、シラシクロペンタジエン誘導体の最近の報告例としては、特開平7-179477に示されているものがあるが、 π 電子共役系有機ポリマーへの応用を意図した反応性中間体に関するもので本発明とは異なる。また、チオフェンとの共重合体の例も特開平6-166746に示されているが、これらの化合物は吸収波長及び発光波長が長く有機EL素子の電子輸送材料としては不向きであった。また、シラン誘導体を有機EL素子に利用した例として、特開平5-343184、特開平6-124784、特開平6-234968、特開平6-293778、特開平6-325871、特開平7-112444があるが、ここに示されている有機シラン化合物にはシラシクロペンタジエン環は含まれておらず、電子輸送性の記述もなく、実際に使用されている例も正孔輸送材料あるいは発光層と陰極との密着性向上のための界面層としての使用であり、電子輸送材料としては全く記述されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この問題を解決し、低電圧、高発光効率な有機EL素子を見いだすべく鋭意検討した結果、シラシクロペンタジエン誘導体を有機EL素子に用いた場合、上記問題点が解決されることを見いだし本発明を完成した。

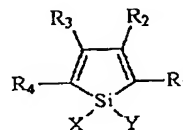
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)、(2)、(3)、(4)ないし(5)の各構成を有する。

【0005】(1)一般式【化3】で表されるシラシク

ロペンタジエン誘導体を用いた電界発光素子。

【化3】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

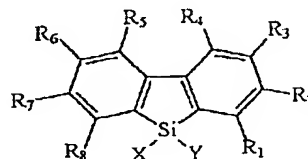
【0006】(2)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を電荷輸送層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0007】(3)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を発光層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0008】(4)前記(1)記載のシラシクロペンタジエン誘導体のうち少なくとも1種を正孔阻止層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【0009】(5)一般式【化4】で表されるシラシクロペンタジエン誘導体を正孔阻止層の成分として用いたことを特徴とする電界発光素子。

【化4】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは

は無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示し、 $R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロソ基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、ホルミルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、イソシアノ基、カルバモイル基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基若しくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)【0010】本発明について以下に詳述する。本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体の例としては以下のものがあげられる。

1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジエチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジイソプロピル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジターシャリーブチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1-メチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1-フェニル-1-ターシャリーブチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジ(4-トルイル)-2, 5-ビス(4-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1-シラシクロヘキサ-1-スピロ-2', 5'-ジ(2-ビフェニル)-3', 4'-ジフェニル-1'-シラシクロペンタジエン
 1-シラシクロペンタン-1-スピロ-2', 5'-ジ(3-ビフェニル)-3', 4'-ジフェニル-1'-シラシクロペンタジエン
 9-シラフルオレン-9-スピロ-2', 5'-ジ(4-ビフェニル)-3', 4'-ジフェニル-1'-シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン)エタン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(2-ベンゾチエニル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{4-(2-ベンゾフリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{2-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{4-(2-インドリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(5-メトキシ-2-ベンゾチアゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-メチル-1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメトキシ-2, 5-ジ(2-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フェニル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾチアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(5-メチル-2-ベ

ンゾオキサゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(5-フェニル-2-ベンゾチアジアゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-ベンゾフラニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3, 4-ジフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

5, 5'-ジブromo-1, 1, 1', 1'-テトラエチル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-ビシロール

5, 5'-ジメチル-1, 1, 1', 1'-テトラエチル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-

ビシロール

5, 5'-ジブromo-1, 1, 1', 1',

1', 1', 1', 1'-オクタエチル-

3, 3', 3', 3', 4, 4', 4',

4'-オクタフェニル-2, 2': 5', 2':

5', 2'-クォーターシロール

9, 9'-シラスピロビフルオレン

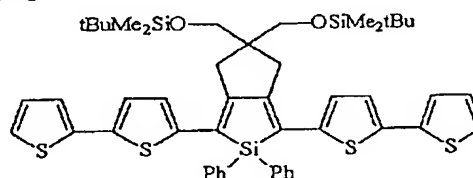
9, 9'-ジフェニル-9-シラフルオレン

9, 9'-ジナフチル-9-シラフルオレン

【0011】【化5】で表される化合物(TTSTT)

【0012】

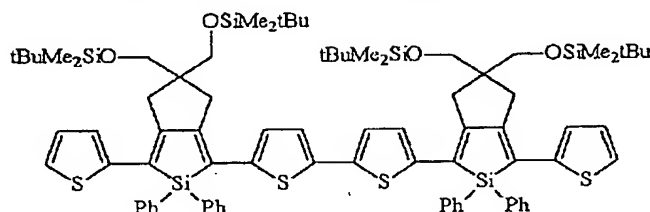
【化5】



【0013】【化6】で表される化合物

【0014】

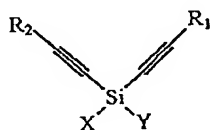
【化6】



【0015】本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体は、例えば、以下の製造法により得ることができる。すなわち、一般式【化7】

【0016】

【化7】



【0017】(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示すか、若しくはXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成しており、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキ

シ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基若しくはシアノ基を示すか、置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、続いて一般式【化8】

【0018】

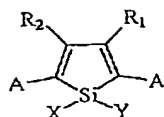
【化8】



【0019】(式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリーブチル基若しくはアリール基を示す。)で表されるシラン誘導体を反応させ、さらに続いて、塩化亜鉛あるいは塩化亜鉛錯体を反応させることによって、一般式【化9】

【0020】

【化9】



【0021】(式中、Aは、ハロゲン化亜鉛若しくはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環を示すか、XとYが結合して飽和または不飽和の環を形成しており、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基若しくはシアノ基を示すか、置換若しくは無置換の環が縮合しても良い。)で表される反応性シラシクロペンタジエン誘導体が得られる。

【0022】ここで用いられるアセチレン誘導体につく置換基としては、アルカリ金属錯体とアセチレンとの反応を阻害しにくいものが良く、特に好ましくはアルカリ金属錯体に対して不活性なものが好ましい。用いられるアルカリ金属錯体としては、例えば、リチウムナフタレニド、ナトリウムナフタレニド、カリウムナフタレニド、リチウム4, 4'-ジターシャリーブチル-2, 2'-ビフェニリドあるいはリチウム(N, N-ジメチルアミノ)ナフタレニドなどがあげられる。用いられる溶媒としては、アルカリ金属あるいはアルカリ金属錯体に不活性なものなら特に制限はなく、通常、エーテルあるいはテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が用いられる。続いて使用されるシラン誘導体の置換基としては、嵩高いものが好ましく、具体的にはターシャリーブチルジフェニルクロロシランあるいはジターシャリーブチルフェニルクロロシランなどがあげられる。さらに続いて用いられる塩化亜鉛あるいは塩化亜鉛の錯体としては、塩化亜鉛の固体を直接用いるか、塩化亜鉛のエーテル溶液を使用するか、あるいは塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体などがあげられる。これらの塩化亜鉛類は、十分に乾燥していることが好ましく、水分が多いと目的物が得られ難くなる。この一連の反応

は、不活性気流中で行うことが好ましく、アルゴンガスが使われる。このようにして得られた反応性シラシクロペンタジエン誘導体に触媒の存在下、一般式【化10】

【0023】

【化10】

R X

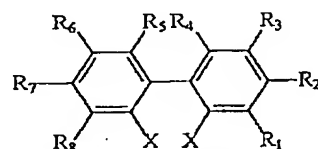
【0024】(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表し、Rは、ハロゲン、置換若しくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基若しくはアルキニル基を示す。)で表されるハロゲン化物を反応させることによって、本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。

【0025】ここで用いられる触媒としては、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウムあるいはジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムなどのパラジウム触媒があげられる。一連の反応の各段階において、反応温度に特に制限はないが、アルカリ金属錯体、シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え攪拌する際には、室温以下が好ましく、通常0℃以下で行われる。ハロゲン化物を加えた後の反応温度は、室温以上が好ましく、通常、溶媒にテトラヒドロフランを用いた場合には還流下で行われる。反応時間においても特に制限はなく、アルカリ金属錯体、シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え攪拌する際には、数分から数時間の間が望ましい。ハロゲン化物を加えた後の反応は、NMRあるいはクロマトグラフィー等の一般的な分析手段により反応を追跡し、反応の終点を決定すればよい。

【0026】本発明で用いられる化合物において、シラシクロペンタジエン環にベンゼン環が縮合している場合には、上記製造法とは異なる方法が用いられる。これまでに知られている公知の方法であるなら特に制限はないが、例えば以下の方法がある。すなわち、一般式【化11】

【0027】

【化11】



【0028】(式中、Xは、塩素、臭素若しくはヨウ素を表し、R₁からR₈は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、フッ素、水素、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環、シアノ基、隣接している場合に

は、飽和または不飽和の環を形成している。)で表される2, 2'-ジハロゲノビフェニル誘導体にアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体を作用させ、これに一般式〔化12〕

【0029】

〔化12〕

$XYSiCl_3$

【0030】(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のヘテロ環を示すか、XとYが結合して飽和または不飽和の環を形成している。)で表されるジクロロシラン誘導体を反応させることによって、本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。

【0031】ここで用いられる金属としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウムあるいはカリウム等があげられ、金属錯体としては、ノルマルブチルリチウム、ターシャリーブチルリチウムあるいはフェニルリチウム等があげられる。用いられる2, 2'-ジハロゲノビフェニル誘導体の置換基としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体に、この反応条件下不活性なものなら特に制限はない。アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体を作用させる時の反応温度についても特に制限はなく、通常、0℃以下で行われる。ただし、反応性の高いシアノ基のような置換基が存在している時には低い温度が好ましく、通常、-70℃以下で行われる。用いられる反応溶媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体に不活性なものなら特に制限はなく、通常、エーテルあるいはテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が用いられる。

【0032】このようにして得られた本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体のケイ素上に付く置換基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、あるいはターシャリーブチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基あるいはスチリル基のようなアルケニル基、エチニル基、プロパギル基あるいはフェニルアセチニル基のようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基あるいはターシャリーブトキシ基のようなアルコキシ基、ビニルオキシ基あるいはアリルオキシ基のようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ基あるいはフェニルアセチルオキシ基のようなアルキニルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基、トルイル基、ビレニル基、ペリレニル基、アニシル基、ターフェニル基あるいはフェナンスレニル基等のアリール基、ヒドロフリル基、ヒドロビレニル基、ジオキサニル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チア

ジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、シラシクロペンタジエニル基あるいはピリジル基等のヘテロ環等があげられる。さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合してスピロ環を形成していても良い。

【0033】シラシクロペンタジエン環の炭素上に付く置換基としては、水素、フッ素あるいは塩素等のハロゲン、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、あるいはターシャリーブチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基あるいはスチリル基のようなアルケニル基、エチニル基、プロパギル基あるいはフェニルアセチニル基のようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基あるいはターシャリーブトキシ基のようなアルコキシ基、ビニルオキシ基あるいはアリルオキシ基のようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ基あるいはフェニルアセチルオキシ基のようなアルキニルオキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基あるいはピレニルオキシ基のようなアリールオキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基あるいはペンタフルオロエトキシ基のようなパーフルオロ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基あるいはジフェニルアミノ基のようなアミノ基、アセチル基あるいはベンゾイル基のようなケトン、アセトキシ基あるいはベンゾイルオキシ基のようなエステル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基あるいはフェノキシカルボニル基のようなエステル基、メチルスルフィニル基あるいはフェニルスルフィニル基のようなスルフィニル基、トリメチルシリル基、ジメチルターシャリーブチルシリル基、トリメトキシシリル基あるいはトリフェニルシリル基のようなシリル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基、トルイル基、アニシル基、フルオロフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基あるいはフェナンスレニル基のようなアリール基、チエニル基、フリル基、シラシクロペンタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基あるいはイミダゾリル基等のヘテロ環、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基あるいはシアノ基等があげられる。さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していても良い。

【0034】これらの置換基の導入方法は、シラシクロ

ペンタジエン環の形成前に導入しても良いし、シラシクロペンタジエン環形成後に導入しても良い。本発明の有機EL素子に用いられるシラシクロペンタジエン誘導体は電子輸送性材料として有効であることがわかった。シラシクロペンタジエン環は、対応するシクロペンタジエン環、チオフェン環、ピロール環あるいはフラン環に比べて、最低非占有分子軌道が低く、電子を受け取りやすい構造をしていることがアビニシオ計算によりわかった。これは、ジエン部分の π^* 軌道とケイ素の σ^* 軌道との相互作用によることがわかった。しかしながら、この理由からだけでは、有機EL素子の電子輸送材料として優れているかどうかは判断できない。シラシクロペンタジエン環の構造も電子輸送性に効果を与えていることが考えられる。また、特開平6-325871に示されている有機シラン化合物に比べ、本発明の化合物は、有機EL素子の電子輸送材料として優れることがわかった。これは、シラシクロペンタジエン環の導入が大きく影響していると考えられる。さらに、これらのシラシクロペンタジエン誘導体は、それ自身強い蛍光を示すのでEL素子の発光材料としても有用である。例えば、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンは青色に発光し、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンは緑色に発光し、TTS TTは赤色に発光する。

【0035】本発明のEL素子の構成は、各種の態様があるが、基本的には一対の電極(陽極と陰極)間に、前記シラシクロペンタジエン誘導体を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔輸送材料、発光材料および電子輸送材料を加えるか、別の層として積層すればよい。具体例としては、陽極/シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極、陽極/正孔輸送層/シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極、陽極/正孔輸送材料+発光材料+シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極などが挙げられる。

【0036】他のシラシクロペンタジエン誘導体の特殊な使用法として、正孔阻止材料への適用がある。正孔阻止材料とは、電子と正孔の2つの電荷のうち電子のみを輸送し、正孔を伝達しない若しくは伝達し難い材料のことである。本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体は、電子を優先的若しくは選択的に輸送するので、本発明の有機EL素子の他の具体例として、陽極/正孔輸送層/シラシクロペンタジエン誘導体層/電子輸送層/陰極等があげられる。この場合、発光するのは、正孔輸送層あるいはシラシクロペンタジエン誘導体層になる。特に、このような正孔阻止の効果を出すシラシクロペンタジエン誘導体としては、発光波長の短いものがあげられる。例えば、9, 9'-シラスピロビフルオレン等があげられる。この9, 9'-シラスピロビフルオ

レンを正孔阻止層に、TPDを正孔輸送層に、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(Alq)を電子輸送層に用いた素子においては、その発光は、TPDの発光に由来する紫色のものしか見られず、非常に優れた正孔阻止能を有する。このようにTPDが発光する素子としては、Kidoらによるトリアゾール誘導体を用いた素子があるが完全ではなかった(Science, 267, 1332(1995))。さらに特殊な例として、本発明で用いられるシラシクロペンタジエン誘導体層を発光層若しくは電子輸送性発光層として使用できる。この場合の素子の構成は、陽極/正孔輸送層/(シラシクロペンタジエン誘導体+電子輸送材料)層/陰極等があげられる。

【0037】本発明の素子は、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、導電性高分子あるいは石英などから成るものを用いることができる。本発明で使用される各層は、例えば蒸着法、塗布法等の公知の方法によって、薄膜化する事により形成することができる。このようにして形成された各層の薄膜の厚みについては特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常2nmないし5000nmの範囲で選定される。

【0038】本発明のEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /square以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1 μ m、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0039】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4.3eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、カルシウム、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム合金、リチウム合金、アルミニウム合金、アルミニウム/リチウム混合物、マグネシウム/銀混合物、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /square以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1 μ m、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。

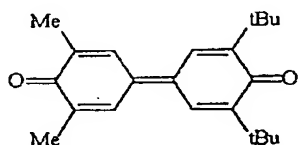
【0040】本発明のEL素子の構成は、前記したように各種の態様があるが、正孔輸送層を設けると発光効率

が向上する。正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料としては、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有する物であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0041】該正孔輸送材料としては、例えばカルバゾール誘導体（N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなど）、トリアリールアミン誘導体（TPD、芳香族第3級アミンを主鎖あるいは側鎖に持つポリマー、1,1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミノビフェニルなど）、フタロシアニン誘導体（無金属、銅フタロシアニンなど）、ポリシランなどが挙げられる。本発明のEL素子における電子を輸送する層において、複数の電子輸送材料を使用する場合は、該シラシクロペンタジエン誘導体ばかりでなく、他の電子輸送材料を用いても良い。このような電子輸送材料について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。該電子輸送材料の好ましい例としては、

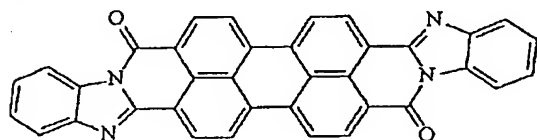
【0042】

【化13】

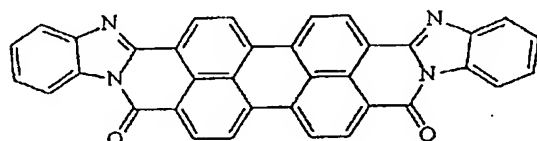


などのジフェニルキノン誘導体（電子写真学会誌、30,3 (1991)などに記載のもの）、あるいは

【化14】



【化15】



【0043】などの化合物(J. Appl. Phys., 27, 269 (1988)などに記載のもの)や、オキサジアゾール誘導体（前記文献、Jpn. J. Appl. Phys., 27, L713 (1988)、アブラ

イドフィジックスレター (Appl. Phys. Lett.), 55, 1489 (1989)などに記載のもの）、チオフェン誘導体（特開平4-212286号公報などに記載のもの）、トリアゾール誘導体（Jpn. J. Appl. Phys., 32, L917 (1993)などに記載のもの）、チアジアゾール誘導体（第43回高分子学会予稿集、III P1a007などに記載のもの）、オキシニ誘導体の金属錯体（電子情報通信学会技術研究報告、92(311), 43 (1992)などに記載のもの）、キノキサリン誘導体のポリマー（Jpn. J. Appl. Phys., 33, L250 (1994)などに記載のもの）、フェナントロリン誘導体（第43回高分子学会予稿集、14 J07などに記載のもの）などを挙げることができる。

【0044】本発明に用いる発光材料には、高分子学会編高分子機能材料シリーズ“光機能材料”、共立出版（1991）、P236に記載されているような昼光蛍光材料、蛍光増白剤、レーザー色素、有機シンチレータ、各種の蛍光分析試薬などの公知の発光材料を用いることができるが、具体的には、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、ルブレン、キナクリドンなどの多環縮合化合物、クオターフェニルなどのオリゴフェニレン系化合物、1,4-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン、1,4-ビス（4-メチルスチリル）ベンゼン、1,4-ビス（4-メチル-5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、1,4-ビス（5-フェニル-2-オキサゾリル）ベンゼン、2,5-ビス（5-ターシャリーブチル-2-ベンズオキサゾリル）チオフェン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンなどの液体シンチレーション用シンチレータ、特開昭63-264692号公報記載のオキシニ誘導体の金属錯体、クマリン染料、ジシアノメチレンピラン染料、ジシアノメチレンチオピラン染料、ポリメチン染料、オキソベンズアントラセン染料、キサンテン染料、カルボスチリル染料およびペリレン染料、独国特許2534713公報に記載のオキサジン系化合物、第40回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、1146 (1993)に記載のスチルベン誘導体および特開平4-363891号公報記載のオキサジアゾール系化合物が好ましい。また、本発明に記載されているシラシクロペンタジエン誘導体を用いても良い。

【0045】本発明のEL素子を作製する好適な方法の例を次の構成の素子について説明する。陽極/該シラシクロペンタジエン誘導体層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上にシラシクロペンタジエン誘導体の薄膜を形成させる。薄膜化の方法として

は、例えば、浸漬塗工法、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、不純物が混ざり難くかつピンホールが生成しにくいなどの点から蒸着法が好ましい。次に、このシラシクロペンタジエン誘導体層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\mu\text{m}$ 以下、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、該シラシクロペンタジエン誘導体層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、電圧3~40V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側より観測できる。さらに、交流電圧を印加することによっても発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

【0046】

【実施例】以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0047】実施例1

$25\text{mm}\times 75\text{mm}\times 1.1\text{mm}$ のガラス基板の上にITOを蒸着法にて 50nm の厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにTPDをいれ、別のるつぼに1-アリル-1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニルシラシクロペンタジエン(APS)を入れて真空槽を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧した。TPD入りのるつぼを加熱し、膜厚 50nm になるようにTPDを蒸着した。この上に、APS入りのるつぼを加熱して、膜厚 50nm になるようにAPSを蒸着した。蒸着速度は $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ であった。その後真空槽を $2\times 10^{-4}\text{Pa}$ まで減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネシウムを $1.2\sim 2.4\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を $0.1\sim 0.2\text{nm}/\text{秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 17V を印加すると約 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $600\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。発光波長は 503nm であった。

【0048】実施例2

実施例1で用いたAPSを1-ヒドロキシ-1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 17V を印加すると約 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $500\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。発光波長は 516nm であった。

【0049】実施例3

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-

ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 13V を印加すると約 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ の青緑色の発光を得た。発光波長は 488nm であった。

【0050】実施例4

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 4V を印加すると電流が流れ、緑色の発光を得た。

【0051】実施例5

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 4V を印加すると電流が流れ、緑色の発光を得た。

【0052】実施例6

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 9V を印加すると約 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、約 $500\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

【0053】実施例7

実施例1で用いたAPSを1-メチル-1-フェニル-2, 5-ビス(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 10V を印加すると約 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、約 $900\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

【0054】実施例8

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジイソプロピル-2, 5-ビス(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 11V を印加すると約 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、約 $200\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

【0055】実施例9

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-チエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 3.5V を印加すると約 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流が流れ、約 $30\text{cd}/\text{m}^2$ の緑色の発光を得た。

【0056】実施例10

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジイソプロピル-2, 5-ビス(2-チエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作

成した。得られた素子に、直流電圧3.5Vを印加すると電流が流れ、黄緑色の発光を得た。

【0057】実施例11

実施例1で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(5-ターシャリブチルジフェニルシリル-2-チエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧12.5Vを印加すると約600mA/cm²の電流が流れ、約2000cd/m²の黄緑色の発光を得た。発光波長は551nmであった。

【0058】実施例12

実施例1で用いたAPSをTTSTTに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧4Vを印加すると約10mA/cm²の電流が流れ、約1cd/m²の橙色の発光を得た。

【0059】実施例13

実施例1で用いたAPSを9, 9'-シラスピロビフルオレンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧13Vを印加すると約300mA/cm²の電流が流れ、約50cd/m²の紫色の発光を得た。発光スペクトルは、TPD蒸着膜の蛍光スペクトルと完全に一致し、発光波長は405nmであった。

【0060】実施例14

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにTPD、別のるつぼにAPS、もう1つのるつぼに4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。TPD入りのるつぼを加熱し、膜厚50nmになるようにTPDを蒸着した。この上に、DPVBi入りのるつぼを加熱して膜厚20nmになるようにDPVBiを蒸着し、さらに、この上にAPS入りのるつぼを加熱して膜厚50nmになるようにAPSを蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。発光スペクトルはDPVBiの蒸着膜の蛍光スペクトルと一致した。

【0061】実施例15

実施例14で用いたAPSをTTSTTに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧9.5Vを印加すると約100mA/cm²の電流が流れ青色の発光を得た。

【0062】実施例16

実施例14で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧9Vを印加すると約100mA/cm²の電流が流れ青色の発光を得た。

【0063】実施例17

実施例14で用いたAPSを1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧7Vを印加すると約100mA/cm²の電流が流れ青色の発光を得た。

【0064】実施例18

実施例14で用いたAPSを1, 2-ビス(9-メチル-ジベンゾシラシクロペンタジエニル)エタンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。

【0065】実施例19

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにTPD、別のるつぼにTTSTT、もう1つのるつぼにAlqを入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。TPD入りのるつぼを加熱し、膜厚50nmになるようにTPDを蒸着した。この上に、TTSTTとAlqのるつぼを共に加熱して膜厚50nmになるように蒸着した。Alqの蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であり、TTSTTのそれはAlqの100分の1であった。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、グラファイト製のるつぼから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧11Vを印加すると約900mA/cm²の電流が流れ約2000cd/m²の黄橙色の発光を得た。

【0066】実施例20

実施例18のTTSTTの蒸着速度をAlqの100分の3に代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧12Vを印加すると約900mA/cm²の電流が流れ約12000cd/m²の赤橙色の発光を得た。この素子は300時間駆動後にも同じ赤橙色の発光が見られた。

【0067】実施例21

実施例18で用いたTTSTTを1, 1-ジイソプロル-2, 5-ビス(2-チエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧10Vを印加

すると約 500 mA/cm^2 の電流が流れ約 8000 cd/m^2 の黄色の発光を得た。

【0068】実施例22

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぽにTTSTTを入れて真空槽を $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した。TTSTT入りのるつぽを加熱し、膜厚 100 nm になるようにTTSTTを蒸着した。蒸着速度は $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ であった。その後真空槽を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧してから、グラファイト製のるつぽから、マグネシウムを $1.2 \sim 2.4\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ赤橙色の発光を得た。

【0069】実施例23

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぽにTPD、別のるつぽにTTSTT、もう1つのるつぽにAlqを入れて真空槽を $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した。TPD入りのるつぽを加熱し、膜厚 50 nm になるように蒸着した。この上に、TTSTT入りのるつぽを加熱して膜厚 10 nm になるように蒸着し、さらにAlqのるつぽを加熱して膜厚 20 nm になるように蒸着した。蒸着速度は $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ であった。その後真空槽を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧してから、グラファイト製のるつぽから、マグネシウムを $1.2 \sim 2.4\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ赤橙色の発光を得た。

【0070】実施例24

実施例1で用いた透明支持基板を市販のスピンナー（協栄セミコンダクター（株）製）に固定し、ポリビニルカルバゾール 50 重量部、 $9, 9'$ -シラスピロビフルオレン 50 重量部を $1, 2$ -ジクロロエタンに溶解したものを 5000 rpm で塗布した。その後、この基板を 10^{-1} Pa の減圧下 50°C にて乾燥後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。その後真空槽を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧してから、グラファイト製のるつぽから、マグネシウムを $1.2 \sim 2.4\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流

電圧 14 V を印加すると約 300 mA/cm^2 の電流が流れ、 20 cd/m^2 の紫色の発光を得た。

【0071】実施例25

実施例24で用いたポリビニルカルバゾール 50 重量部、 $9, 9'$ -スビロビシラフルオレン 50 重量部の $1, 2$ -ジクロロエタン溶液に代えて、ポリビニルカルバゾール 50 重量部、 $9, 9'$ -シラスピロビフルオレン 50 重量部、クマリン6（KODAK社製） 1 重量部の $1, 2$ -ジクロロエタン溶液を用いた以外は実施例23に同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ緑色の発光を得た。

【0072】実施例26

実施例25で用いたクマリン6をペリレンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ青色の発光を得た。

【0073】実施例27

実施例25で用いたクマリン6をナイルレッドに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ橙色の発光を得た。

【0074】実施例28

実施例14で用いたDPVBiを $9, 9'$ -シラスピロビフルオレンに、APSをAlqに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 12 V を印加すると約 300 mA/cm^2 の電流が流れ、約 1200 cd/m^2 の紫色の発光を得た。発光スペクトルは、TPD蒸着膜の蛍光スペクトルと完全に一致し、発光波長は 405 nm であった。

【0075】実施例29

実施例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぽにTPD 40 重量部、APS 60 重量部及びクマリン6を 1 重量部入れて真空槽を $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧した。このるつぽを加熱し、膜厚 100 nm になるように蒸着した。蒸着速度は $1 \sim 1.2\text{ nm/秒}$ であった。その後真空槽を $2 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧してから、グラファイト製のるつぽから、マグネシウムを $1.2 \sim 2.4\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を $0.1 \sim 0.2\text{ nm/秒}$ の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧を印加すると電流が流れ緑色の発光を得た。

【0076】実施例30

実施例14で用いたAPSを $1, 1$ -ジメチル- $2, 5$ -ビス（ 2 -ピリジル）- $3, 4$ -ジフェニルシラシクロペンタジエンに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 4.5 V を印加すると約 7 mA/cm^2 の電流が流れ、約 130 cd/m^2 の青色の発光を得た。この素子の最大発光輝度は、 600

0cd/m²を超えた。

【0077】実施例31

実施例30で用いたDPVB_iをAlqに代えた以外は同様な方法で素子を作成した。得られた素子に、直流電圧3Vを印加すると約1mA/cm²の電流が流れ、約20cd/m²の緑色の発光を得た。この素子の最大発光輝度は、13000cd/m²を超えた。

【0078】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、電子輸送性に優れたシラシクロペンタジエン誘導体を用いているので、低電圧で高輝度な発光が得られ実用的価値が高い。これらを用いることにより、フルカラーのフラットパネルディスプレイ等が作成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H05B 33/14

識別記号

庁内整理番号

FI

H05B 33/14

技術表示箇所

(72)発明者 山口 茂弘

京都府京都市左京区聖護院東町11-8

RECEIVED
JAN 10 1968